

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平10-502097

(43) 公表日 平成10年(1998) 2月24日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

C 0 9 D 17/00

識別記号

庁内整理番号

9272-4J

F I

C 0 9 D 17/00

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 36 頁)

(21) 出願番号 特願平6-520978  
(86) (22) 出願日 平成5年(1993) 3月22日  
(85) 翻訳文提出日 平成7年(1995) 9月22日  
(86) 国際出願番号 PCT/US 93/02701  
(87) 国際公開番号 WO 94/21701  
(87) 国際公開日 平成6年(1994) 9月29日  
(81) 指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M C, NL, PT, SE), BR, CA, JP

(71) 出願人 イー・アイ・デュボン・ドゥ・ヌムール・  
アンド・カンパニー  
アメリカ合衆国 19898 デラウェア州  
ウィルミントン マーケット ストリート  
1007  
(72) 発明者 チュウ, イ チャン  
アメリカ合衆国 19008 ペンシルヴェニア  
州 ブルームオール シーダー グループ  
ロード 1090  
(74) 代理人 弁理士 谷 義一 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水系グラフトコポリマー顔料分散剤

(57) 【要約】

分散顔料、水系担体およびグラフトコポリマー分散剤を含有する塗料組成物の形成に有用な顔料分散体において、このグラフトコポリマー分散剤が約5,000 ~100,000 重量平均分子量を有し、かつポリマー主鎖およびこの主鎖に結合した側鎖を有し、(1)前記ポリマー主鎖が前記側鎖に比較して疎水性であり、かつ重合されたエチレン性不飽和疎水性モノマー、および前記グラフトコポリマーの重量に対して20重量%以下の重合されたエチレン性不飽和酸含有モノマーを含有しており、(2)前記側鎖が単一の末端点で前記主鎖に結合している親水性マクロモノマーであり、かつ重合されたエチレン性不飽和モノマー、および前記グラフトコポリマーの重量に対して2 ~100 重量%の重合されたエチレン性不飽和酸含有モノマーを含有し、かつ重量平均分子量が約1,000 ~30,000 であり、前記グラフトコポリマーの酸基が無機塩基またはアミンで中和されていることを特徴とする顔料分散体。このグラフトコポリマーおよびその製造プロセスも開示されている。

(2)

## 【特許請求の範囲】

1. 分散顔料、水系担体およびグラフトコポリマー分散剤を含む顔料分散体において、グラフトコポリマーがポリマー主鎖およびこの主鎖に結合したマクロモノマー側鎖を備え、かつ約5,000～100,000の重量平均分子量を有し、

(1) 前記ポリマー主鎖が前記側鎖と比較して疎水性であり、かつ、本質的に、重合されたエチレン性不飽和疎水性モノマーと、前記グラフトコポリマーの重量に対して20重量%以下の重合されたエチレン性不飽和酸含有モノマーとからなり、

(2) 前記側鎖が、単一の末端点において前記主鎖に結合している親水性マクロモノマーであり、かつ本質的に、重合されたエチレン性不飽和モノマーと、該マクロモノマーの重量に対して2～100重量%の重合されたエチレン性不飽和酸含有モノマーとからなり、かつ約1,000～30,000の重量平均分子量を有し、

前記グラフトコポリマーの酸基が無機塩基またはアミンで中和されていることを特徴とする顔料分散体。

2. 前記グラフトコポリマーが約10～50重量%のマクロモノマーおよび相応じて約90～50重量%のポリマー主鎖を含むことを特徴とする請求項1に記載の顔料分散体。

3. 前記マクロモノマーが、 $\text{Co}^{+2}$ を含有する触媒連鎖移動剤の存在下で前記モノマーを重合することにより形成されることを特徴とする請求項2に記載の顔料分散体。

4. 前記マクロモノマーが、本質的に、そのアルキル基中に1～8個の炭素原子を有する重合されたアルキルメタクリレートモノマーまたはその混合物、および該マクロモノマーの重量に対して20～50重量%の重合されたエチレン性不飽和カルボン酸からなり、かつ重量平均分子量が約2,000～5,000であることを特徴とする請求項3に記載の顔料分散体。

5. 前記マクロモノマーが50～80重量%の重合されたメチルメタクリレートおよび20～50重量%の重合されたメタクリル酸からなることを特徴とする請求項4に記載の顔料分散体。

(3)

6. 前記マクロモノマーが、本質的に、そのアルキル基中に1～8個の炭素原子を有する重合されたアルキルメタクリレートおよび重合されたエチレン性不飽和スルホン酸からなり、かつ、重量平均分子量が約2,000～5,000であることを特徴とする請求項3に記載の顔料分散体。

7. 前記グラフトコポリマーの主鎖が、本質的に、そのアルキル基が1～8個の炭素原子を有するアルキルメタクリレート、アルキルアクリレートまたはそれらの混合物の重合されたモノマー、および前記グラフトコポリマーの重量に対して1～10重量%の重合されたエチレン性不飽和カルボン酸またはエチレン性不飽和スルホン酸からなることを特徴とする請求項3に記載の顔料分散体。

8. 前記グラフトコポリマーの主鎖が、本質的に、そのアルキル基が1～8個の炭素原子を有するアルキルメタクリレート、アルキルアクリレートまたはそれらの混合物の重合されたモノマー、および前記グラフトコポリマーの重量に対して1～10重量%の重合されたメタクリル酸またはアクリル酸からなることを特徴とする請求項3に記載の顔料分散体。

9. 前記マクロモノマーが50～80重量%の重合されたメチルメタクリレートおよび20～50重量%の重合されたメタクリル酸からなり、かつ重量平均分子量が約2,000～5,000であり、前記グラフトコポリマーの主鎖が重合されたメチルアクリレートおよびブチルアクリレートからなり、前記グラフトコポリマーがアミノメチルプロパノールで中和されていることを特徴とする請求項4に記載の顔料分散体。

10. 前記マクロモノマーが50～80重量%の重合されたメチルメタクリレートおよび20～50重量%の重合されたメタクリル酸からなり、かつ重量平均分子量が約2,000～5,000であり、前記グラフトコポリマーの主鎖が重合されたメチルアクリレート、ブチルアクリレートおよびアクリルアミドメチルプロパンスルホン酸からなり、前記グラフトコポリマーがアミノメチルプロパノールで中和されることを特徴とする請求項4に記載の顔料分散体。

11. ポリマー主鎖およびこの主鎖に結合したマクロモノマー側鎖を有し、かつ重量平均分子量が約5,000～100,000であるグラフトコポリマーにおいて、

(4)

(1) 前記ポリマー主鎖が前記側鎖と比較して疎水性であり、かつ本質的に、重合されたエチレン性不飽和疎水性モノマー、および前記グラフトコポリマーの重量に対して20重量%以下の重合されたエチレン性不飽和酸含有モノマーからなり

(2) 前記側鎖が、単一の末端点において前記主鎖に結合した親水性マクロモノマーであり、かつ本質的に、重合されたエチレン性不飽和モノマーと、前記マクロモノマーの重量に対して2～100重量%の重合されたエチレン性不飽和酸とからなり、かつ $\text{Co}^{+2}$ を含有する触媒連鎖移動剤を用いて重合されたものであり、該マクロモノマーが約1,000～30,000の重量平均分子量を有する

ことを特徴とするグラフトコポリマー。

12. 約10～50重量%のマクロモノマー、および相応じて約90～50重量%のポリマー主鎖を備えることを特徴とする請求項11に記載のグラフトコポリマー。

13. 前記マクロモノマーが、本質的に、そのアルキル基中に1～8個の炭素原子を有する重合されたアルキルメタクリレートモノマーまたはその混合物、および該マクロモノマーの重量に対して20～50重量%の重合されたエチレン性不飽和カルボン酸からなり、かつ重量平均分子量が約2,000～5,000であることを特徴とする請求項12に記載のグラフトコポリマー。

14. 前記マクロモノマーが50～80重量%の重合されたメチルメタクリレートおよび20～50重量%の重合されたメタクリル酸からなることを特徴とする請求項13に記載のグラフトコポリマー。

15. 前記マクロモノマーが、本質的に、そのアルキル基中に1～8個の炭素原子を有する重合されたアルキルメタクリレートおよび重合されたエチレン性不飽和スルホン酸からなり、かつ重量平均分子量が約2,000～5,000であることを特徴とする請求項12に記載のグラフトコポリマー。

16. 前記グラフトコポリマーの主鎖が、本質的に、そのアルキル基が1～8個の炭素原子を有するアルキルメタクリレート、アルキルアクリレートまたはそれらの混合物の重合されたモノマー、および前記グラフトコポリマーの重量に対して1～10重量%のメタクリル酸またはアクリル酸からなることを特徴とする請求項

(5)

12に記載のグラフトコポリマー。

17. 前記グラフトコポリマーの主鎖が、本質的に、そのアルキル基が1～8個の炭素原子を有するアルキルメタクリレート、アルキルアクリレートまたはそれらの混合物の重合されたモノマーと、前記グラフトコポリマーの重量に対して1～10重量%のエチレン性不飽和スルホン酸とからなることを特徴とする請求項12に記載のグラフトコポリマー。

18. 前記マクロモノマーが50～80重量%の重合されたメチルメタクリレートおよび20～50重量%の重合されたメタクリル酸からなり、かつ重量平均分子量が約2,000～5,000であり、前記グラフトコポリマーの主鎖が重合されたメチルアクリレートおよびブチルアクリレートからなることを特徴とする請求項12に記載のグラフトコポリマー。

19. 前記マクロモノマーが50～80重量%の重合されたメチルメタクリレートおよび20～50重量%の重合されたメタクリル酸からなり、かつ重量平均分子量が約2,000～5,000であり、前記グラフトコポリマーの主鎖が重合されたメチルアク

リレート、ブチルアクリレートおよびアクリルアミドメチルプロパンスルホン酸からなることを特徴とする請求項12に記載のグラフトコポリマー。

(6)

## 【発明の詳細な説明】

## 水系グラフトコポリマー顔料分散剤

## 発明の技術背景

本発明は、顔料分散体、特に酸官能価を有するグラフトコポリマーを用いて調製される顔料分散体に関する。

水分散性ポリマーは当技術分野において周知であり、水性塗料組成物、顔料分散体、接着剤等の形成に用いられてきた。カルボキシル基を含有するグラフトコポリマーおよびその調製方法が日本特許公開公報（特開平）1-182304号（1989年7月20日付）に開示されている。この文献は、親水性を有する側鎖中にアクリル酸およびメタクリル酸由来のカルボキシル基を有するグラフトコポリマーを開示しており、アクリル酸またはメタクリル酸の第三級アルコール系エステル単位を使用してマクロモノマーを形成し、このマクロモノマーを用いてグラフトコポリマーの形成した後で加水分解して、該ポリマー上にカルボン酸基を形成することを教示している。この文献が教示しているプロセスは非効率的なものであり、純粋なグラフトコポリマーを形成せずに、グラフトコポリマーと、該グラフトコポリマーから形成される顔料分散体やそのような組成物から形成される仕上材料にとって有害な低分子量成分との混合物を生成する。

水性塗料組成物に伴う典型的な問題は以下のとおりである。すなわち、組成物の形成に用いられる顔料分散体が、該組成物のフィルム形成バインダ成分と完全に相溶しない場合が多いこと；ポリマー分散剤が顔料を均一に分散せず、顔料が凝集（フロキュレーションまたはアグロメレーション）を起こすこと；または、分散剤が硬化反応に参加せずに、後で滲み出るであろう、あるいは最終的に得られる仕上材料の劣化を招くであろう不要成分として膜中に残存することである。

そこで、安定かつ凝集が起こらない水系顔料分散体を形成し、水性塗料組成物において通常用いられる様々な高分子フィルム形成バインダと相溶可能であり、

かつ、該フィルムと共に硬化して、該ポリマー分散剤の存在に起因する望ましくない特性によって引き起こされる、屋外暴露における劣化を生じない、自動車用としての品質レベルを有する仕上材料を形成するようなポリマー分散剤が必要と

(7)

される。

### 発明の要旨

分散顔料、水系担体およびグラフトコポリマー分散剤を含有する塗料組成物の形成に有用な顔料分散体において、グラフトコポリマー分散剤が約5,000～100,000重量平均分子量を有し、かつ、ポリマー主鎖およびこの主鎖に結合したマクロモノマー側鎖を備えており、

(1) 前記ポリマー主鎖が前記側鎖と比較して疎水性であり、かつ、重合されたエチレン性不飽和疎水性モノマーと、前記グラフトコポリマーの重量に対して20重量%以下の重合されたエチレン性不飽和酸含有モノマーとを含有し、

(2) 前記側鎖が、単一の末端点において前記主鎖に結合している親水性マクロモノマーであり、かつ重合されたエチレン性不飽和モノマーと、および前記マクロモノマーの重量に対して2～100重量%の重合されたエチレン性不飽和酸含有モノマーとを含有し、かつ約1,000～30,000の重量平均分子量を有し、

前記グラフトコポリマーの酸基が無機塩基またはアミンで中和されていることを特徴とする顔料分散体。

また、上述のグラフトコポリマーおよびその製造プロセスも本発明の一部である。

### 発明の詳細な説明

この新規な顔料分散体は安定であり、一般に凝集を起こさず、水担持塗料組成物において通常用いられる様々な高分子フィルム形成バインダと相溶可能であり、特に水担持塗料において広く用いられるアクリル酸ポリマーと相溶可能である。このグラフトコポリマー分散剤は、塗料が硬化する際に、一般に塗料組成物

の他のフィルム形成成分と反応してフィルムの一部となるので、もしもフィルムの未反応成分であったならば引き起こすであろう屋外暴露によるフィルムの劣化を生じない。また、顔料分散体の凍結－解凍安定性も向上する。このグラフトコポリマーは優れた顔料分散剤であるので、顔料に対するコポリマーの割合は、通常の分散剤、特に酸化鉄、二酸化チタン、酸化亜鉛等の金属酸化物顔料を用いる場合よりも少なくてもすむ。分散剤の使用量が少ない程、得られる仕上材料の感水

(8)

性が低下する。

ここにおいて述べられるプロセスにより調製される新規のグラフトコポリマーは効率的に調製され、100 %のグラフトコポリマーが形成されるものであり、従来技術のプロセスを用いてグラフトコポリマーを形成する場合には一般にグラフトコポリマー、低分子量主鎖ポリマーおよび共重合されたマクロモノマーセグメントとの混合物が形成されたが、そのような混合物が形成されることはない。

このグラフトコポリマーは、約50～90重量%のポリマー主鎖、および相応じて約10～50重量%の側鎖を含有する。このグラフトコポリマーは、約5,000～100,000、好ましくは約10,000～40,000の重量平均分子量を有する。グラフトコポリマーの側鎖は、親水性のマクロモノマーから形成され、そのマクロモノマーは重量平均分子量が約1,000～30,000、好ましくは2,000～5,000であり、かつ該マクロモノマーの重量に対して約2～100重量%、好ましくは20～50重量%の重合されたエチレン性不飽和酸モノマーを含有するものである。これらの側鎖は親水性であり、したがって、分散剤および顔料を顔料分散体および最終的に得られる塗料組成物中に均一に分散された状態に保持する。

グラフトコポリマーの主鎖は、側鎖に比較して疎水性であり、該グラフトコポリマーの重量に対して20重量%以下、好ましくは1～10重量%の以下に記載する重合されたエチレン性不飽和酸モノマーを含有していてもよい。主鎖は、以下に記載するアルキルメタクリレート類およびアクリレート類、脂環式メタクリレート類およびアクリレート類、アリールメタクリレート類またはアクリレート類等の重合された疎水性モノマーを含有し、また、該グラフトコポリマーの重量に対して30重量%以下の、官能基を含有していてもよい重合されたエチレン性不飽和非疎水性モノマーを含有していてもよい。そのようなモノマーの例としては、ヒ

ドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、 $\epsilon$ -ブチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、アクリルアミド、ニトロフェノールアクリレート、ニトロフェノールメタクリレート、フタルイミドメチルアクリレート、フタルイミドメタクリレート、アクリル酸、アクリロアミドプロパンスルホン酸等が挙げら



(9)

れる。

グラフトコポリマーの主鎖は、分散体に用いられる顔料の表面に対して親和性を有し、該コポリマーを顔料にしっかり固定して、顔料を分散された状態に保持し、該グラフトコポリマーが水相に戻るのを防止する。主鎖上の反応性基は顔料と反応して、顔料との結合を形成することができる。

分子量は、ポリスチレンを標準物質として用いたゲル浸透クロマトグラフィーにより求める。

マクロモノマーは、グラフトコポリマーの主鎖に重合によって組み込まれる単一の末端エチレン性不飽和基を含有しており、主に、メタクリル酸、そのエステル類、ニトリル類、アミド類またはこれらのモノマーの混合物の重合されたモノマーを含有する。

用いる典型的なアルキルメタクリレート類は、そのアルキル基中に1～8個の炭素原子を含有するものであり、例えば、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、ブチルメタクリレート、ペンチルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート等が挙げられる。また、脂環式メタクリレート類を用いることも可能であり、例えば、トリメチルシクロヘキシルメタクリレート、イソブチルシクロヘキシルメタクリレート等が挙げられる。ベンジルメタクリレート等のアリールメタクリレート類を用いることも可能である。用いるその他の重合性モノマーとしては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、メタクリルアミドおよびメタクリロニトリルが挙げられる。上記モノマーはグラフトコポリマーの主鎖に用いることも可能である。

マクロモノマーは、その重量に対して2～100重量%、好ましくは約20～50重量%の重合されたエチレン性不飽和酸を含有することが可能である。メタクリル

酸は、特にそれが唯一の構成成分である場合に、好ましい。用いるその他の酸は、アクリル酸、イタコン酸、マレイン酸等のエチレン性不飽和カルボン酸類である。また、エチレン性不飽和スルホン酸、スルフィン酸、リン酸またはホスホン酸、およびそれらのエステルを用いることも可能であり、例えばスチレンスル

(10)

ホン酸、アクリルアミドメチルプロパンスルホン酸、ビニルホスホン酸およびそのエステル等が挙げられる。上記の酸もグラフトコポリマーの主鎖に用いることが可能である。

マクロモノマーの重量に対して40重量%以下のその他の重合されたエチレン性不飽和モノマーをマクロモノマー中に存在させることが可能である。主に、そのアルキル基中に1～12個の炭素原子を含有するアルキルアクリレート類、例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、ブチルアクリレート、ペンチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、2-エチルアクリレート、ノニルアクリレート、ラウリルアクリレート等を使用できる。また、トリメチルシクロヘキシルアクリレート、*t*-ブチルシクロヘキシルアクリレート等の脂環式アクリレート類を用いることが可能である。ベンジルアクリレート等のアリールアクリレート類を用いることも可能である。上記モノマーもまた、グラフトコポリマーの主鎖に用いることが可能である。

一つの好ましいマクロモノマーは、約50～80重量%の重合されたメチルメタクリレートおよび20～50重量%の重合されたメタクリル酸を含有し、かつ重量平均分子量が約2,000～5,000のものである。

得られるマクロモノマーが、主鎖モノマーと重合してグラフトコポリマーを形成する末端エチレン性不飽和基を1個のみ有することを確実にするために、マクロモノマーは、Co<sup>2+</sup>基を含有する触媒連鎖移動剤、すなわちコバルト連鎖移動剤を用いて重合される。典型的には、マクロモノマーを調製するためのプロセスの第1工程において、該モノマーは水混和性または水分散性である不活性有機溶媒およびコバルト連鎖移動剤と混合し、通常はその反応混合物の還流温度まで加熱する。次の工程において、追加モノマー、コバルト触媒、および2,2'-アゾビス(2-メチルブタンニトリル)および2,2'-アゾビス(2,4'-ジメチルペンタン

ニトリル)、2,2'-アゾビス(2,4'-ジメチル-4-メトキシバレロニトリル)等の通常用いられるアゾ系重合触媒を添加し、所望の分子量を有するマクロモ

ノマーが形成されるまで重合を続ける。

好ましいコバルト連鎖移動剤または触媒は、ヤノビック (Janowicz) らに付与された米国特許第4, 680, 352 号およびヤノビック (Janowicz) に付与された同第4, 722, 984 号に記載されている。もっとも好ましいものは、ペンタシアノコバルテート (II)、ジアクアビス (ボロンジフルオロジメチルグリオキシマト) コバルテート (II) およびジアクアビス (ボロンジフルオロフェニルグリオキシマト) コバルテート (II) である。典型的には、これらの連鎖移動剤は、用いられるモノマーに対して約5～1000ppm の濃度で用いられる。

上記のようにしてマクロモノマーを形成した後、所望により溶媒を除去し、主鎖モノマーを追加の溶媒や重合触媒と共に該マクロモノマーに添加する。先に述べたアゾ系触媒のいずれをも用いることが可能であるが、ペルオキシド類やヒドロペルオキシド類のようなその他の好適な触媒も同様に使用できる。そのような触媒の典型としては、ジターシャリーブチルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、ターシャリーアミルペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、ジ (n-ブロピル) ペルオキシジカーボネート、アミルペルオキシアセテート等のペルエステル類である。重合は、通常はその反応混合物の還流温度で、所望の分子量を有するグラフトコポリマーが形成されるまで続ける。

マクロモノマーまたはグラフトコポリマーの形成に用いられる典型的な溶媒はメチルエチルケトン、イソブチルケトン、エチルアミルケトン、アセトン等のケトン類、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類、エチルアセテート等のエステル類、エチレングリコール、プロピレングリコール等のグリコール類、テトラヒドロフラン、エチレングリコールモノブチルエーテル等のエーテル類などである。

グラフトコポリマーを形成した後、これをアミン、または水酸化アンモニウムや水酸化ナトリウムのような無機塩基で中和し、水を添加して分散液を形成する。用いる典型的なアミンとしては、アミノメチルプロパノール、アミノエチルプロパノール、ジメチルエタノールアミン、トリエチルアミン等が挙げられ

る。一つの好ましいアミンはアミノメチルプロパノールであり、好ましい無機塩

(12)

基は水酸化アンモニウムである。

特に有用なグラフトコポリマーには次のものがある。すなわち、

- ・ 重合されたメチルアクリレートおよびブチルアクリレートの主鎖、および重量平均分子量が約2,000～5,000であり、かつマクロモノマーの重量に対して約50～80重量%の重合されたメチルメタクリレートおよびマクロマクロモノマーに対して20～50重量%の重合されたメタクリル酸を含有するマクロモノマーの側鎖を有するグラフトコポリマー；

- ・ 重合されたメチルアクリレート、ブチルアクリレートおよびアクリルアミドメチルプロパンスルホン酸の主鎖、および上記マクロモノマーの側鎖を有するグラフトコポリマー；

- ・ 重合されたメチルアクリレート、ブチルアクリレートおよびアクリル酸の主鎖、および上記マクロモノマーの側鎖を有するグラフトコポリマー；

- ・ 重合されたエチルアクリレートの主鎖、および上記マクロモノマーの側鎖を有するグラフトコポリマー；

- ・ 重合されたエチルアクリレートおよびアクリル酸の主鎖、および上記マクロモノマーの側鎖を有するグラフトコポリマー；および

- ・ 重合されたエチルアクリレート、メチルアクリレートおよびアクリル酸の主鎖、および上記マクロモノマーの側鎖を有するグラフトコポリマーである。

顔料分散体または練り顔料を形成するためには、顔料を水系グラフトコポリマー分散体に添加し、該顔料を通常の技術、例えば高速混合、ボールミル磨砕、サンド磨砕、アトリッター磨砕、二本または三本ロール練り等を用いて分散させる。こうして得られた顔料分散体は、顔料の分散剤バイндаに対する重量比が約0.1/100～1500/100である。

塗料、特に水担持塗料において用いられる通常の顔料のいずれを用いても顔料分散体を形成することが可能であり、そのような顔料としては、例えば、二酸化チタン、様々な色の酸化鉄、酸化亜鉛等の金属酸化物類；カーボンブラック；タルク、白陶土、重晶石類、炭酸塩類、ケイ酸塩類等の体質顔料；およびキナクリ

ドン類、フタロシアニン類、ペリレン類、アゾ顔料、インダントロン類、カルバゾール・バイオレット等のカルバゾール類、イソインドリノン類、イソインドロン類、チオインディゴ・レッド類、ベンズイミダゾリノン類等の様々な有機顔料；アルミニウム・フレーク、真珠光沢を有するフレーク等の金属フレークなどが挙げられる。

顔料分散体にその他の任意の成分を添加することが望ましいことがある。例えば、酸化防止剤、流れ調節剤、ヒュームド・シリカ・マイクロゲル等のレオロジー調節剤、紫外線安定化剤、紫外線遮断剤、紫外線消光剤および紫外線吸収剤等が挙げられる。

本発明の顔料分散体は、様々な水担持塗料組成物に添加することが可能であり、例えば、透明塗りベースコート仕上塗のプライマー、プライマー・サーフェイサー、単層塗膜であってもよいドップコート、あるいはベースコート等が挙げられる。これらの組成物は、好ましくは、フィルム形成成分としてアクリル酸ポリマーを有し、ブロックト・イソシアネート、アルキル化メラミン類、エポキシ樹脂等の架橋剤を含有していてもよい。また、その他のフィルム形成ポリマーを用いることも可能であり、例えば、該顔料分散体と相溶可能であるアクリロウレタン類、ポリエステル類、およびポリエステルウレタン類、ポリエーテル類およびポリエーテルウレタン類が挙げられる。硬化する際に、顔料分散体のポリマーが塗料ポリマーと共に硬化してフィルムまたは塗料の一部となるように、塗料組成物のフィルム形成ポリマーを顔料分散体のポリマーと同様のものにすることが望ましい。

以下の実施例は本発明を説明するものである。全ての「部」および「パーセント」は、特に指示がない限り「重量部」および「重量パーセント」である。分子量は、標準物質としてポリスチレンおよび分散溶媒としてテトラヒドロフランを用いたゲル浸透クロマトグラフィーにより求める。

#### 実施例 1

以下の成分を、温度計、攪拌機、滴下ロート、還流冷却器、および窒素ブランケットを反応体上に保持するための手段を装備する 3 リットル容フラスコに充填

(14)

することにより、マクロモノマーを調製した。

	重量部
<u>部分 1</u>	
メチルメタクリレート	91. 50
メタクリル酸	91. 50
メチルエチルケトン	180. 50
<u>部分 2</u>	
ジアクアビス（ボロンジフルオロジフェニルー グリオキシマト）コバルト (II)、Co (DPG-BF <sub>2</sub> )	0. 07
2, 2' -アゾビス（2 -メチルブタンニトリル）	0. 50
メチルエチルケトン	20. 00
<u>部分 3</u>	
メチルメタクリレートモノマー	251. 80
メタクリル酸モノマー	205. 90
<u>部分 4</u>	
Co (DPG-BF <sub>2</sub> )	0. 07
2, 2' -アゾビス（2 -メチルブタンニトリル）	3. 00
メチルエチルケトン	45. 00
<u>部分 5</u>	
2, 2' -アゾビス（2 -ジメチルペンタンニトリル）	1. 50
Co (DPG-BF <sub>2</sub> )	0. 03
メチルエチルケトン	75. 00
<u>部分 6</u>	
2, 2' -アゾビス (2, 4-ジメチルペンタンニトリル)	1. 50
Co (DPG-BF <sub>2</sub> )	0. 04
メチルエチルケトン	75. 00
合計	1042. 90

部分 1 を、その還流温度まで約20分加熱した。部分 2 を添加し、この組成物を

(15)

その還流温度に5分間保持した。反応混合物をその還流温度に保持しながら部分3および4を同時に添加した。部分3の添加は完了するのに4時間かかり、部分4の添加は完了するのに90分かかった。部分4の添加が完了したときに、反応混合物をその還流温度に保持しながら、部分5を徐々に添加し始め、75分かけて添加を行った。反応混合物をその還流温度に保持しながら、部分6を75分間かけて添加した。還流をさらに15分続け、その組成物を室温まで冷却した。

こうして得られたマクロモノマー溶液は固形分が約53%であり、60%のメチルメタクリレートおよび40%のメタクリル酸を含有し、重量平均分子量が約2,558あり、数平均分子量が約1,482であった。

溶媒を真空オーブン中で除去して、以下におけるグラフトコポリマーの形成に用いる固形分100%のマクロモノマーを得た。

以下の成分を上記のように装備した2リットル容フラスコに充填し、グラフトコポリマー溶液を形成した。

	重量部
<u>部分1</u>	
マクロモノマー（上記のように調製したもの）	169.6
ブチルアクリレートモノマー	12.9
メチルアクリレートモノマー	12.9
イソプロパノール	340.0
<u>部分2</u>	
2,2'-アゾビス（2-メチルブタンニトリル）	6.0
イソプロパノール	60.00
<u>部分3</u>	
ブチルアクリレートモノマー	202.5
メチルアクリレートモノマー	202.5
<u>部分4</u>	
2,2'-アゾビス（2,4-ジメチルペンタンニトリル）	2.0
イソプロパノール	180.0

(16)

合計 1184.4

部分 1 をその還流温度まで約20分間かけて加熱した。得られた反応混合物をその還流温度に保持しながら、部分 2 を添加し、同時に部分 3 および 4 を約 3 時間かけて徐々に添加した。この反応混合物をその還流温度でさらに約 2 時間保持した後、室温まで冷却した。

得られたグラフトポリマー溶液は固形分が約49重量%であり、以下の総近似組成、すなわちブチルアクリレート36%、メチルアクリレート36%、メチルメタクリレート17%およびメタクリル酸11%を有し、かつ重量平均分子量が約13,000であり、数平均分子量が約4,000であった。

中和グラフトコポリマー溶液を調製した。200.0 重量部のイソプロパノールに溶解した約37.4重量部の 2-アミノ-2-メチル-1-プロパノールを、室温で攪拌しながら約600重量部の上記グラフトコポリマー溶液に約20分間かけて添加し、攪拌を約30分間続けた。

以下の成分を01アトリッター媒体ミルに充填することにより、水担持顔料分散体を調製した。

	重量部
中和グラフトコポリマー溶液（上記で調製したもの）	44.84
脱イオン水	314.44
キナクリドン・マゼンタ顔料	15.72
（ヘキスト・セラニーズ (Hoechst Celanese) 社製： ホスタパーム・ピンク (Hostaperm Pink) E13-7000)	
高密度セラミック1.6 ～2.5mm 粉碎媒体 （ネッチュ (Netsch) 社製：ER120A)	850.00
合計	1225.00

上記成分を500rpmで20時間粉碎した。安定かつ解凝集された pH7.9 の均一で透明な水担持顔料分散体が形成された。

もう一つの中和グラフトコポリマー溶液を調製した。約500 重量部の上記グラフトコポリマー溶液を、室温で攪拌しながら約20分間かけて23重量部の水酸化ア



(17)

ンモニウムに添加し、約30分間攪拌しつづけた。

以下の成分を01アトリッター媒体ミルに充填することにより、水担持顔料分散体を調製した。

	<u>重量部</u>
中和グラフトコポリマー溶液 (上記において水酸化アンモニウムで中和して 調製したもの)	122. 92
イソプロパノール	10. 40
非イオン性界面活性剤 (オクチルフェノールポリエーテルアルコール)	6. 40
脱イオン水	196. 28
青色顔料 (モーベイ (Mobay) 社製：パロマー (Palomar) ・ ブルー顔料EB-8592)	64. 00
高密度セラミック1. 6 ～2. 5mm 粉碎媒体 (ネッチュ社製：ER120A)	850. 00
合計	1250. 00

上記成分を500rpmで22時間粉碎した。安定かつ解凝集されたpH9. 14の均一な水担持顔料分散体が形成された。

## 実施例 2

以下の成分を、実施例1のものと同様に装備した1リットル容フラスコに充填して、グラフトコポリマー溶液を形成した。

	<u>重量部</u>
<u>部分 1</u>	
マクロモノマー (実施例1で調製したもの)	60. 0
ブチルアクリレートモノマー	19. 2
メチルアクリレートモノマー	19. 2
アクリル酸モノマー	1. 6

(18)

イソプロパノール	190.0
<u>部分 2</u>	
2, 2' -アゾビス (2 -メチルブタンニトリル)	1.0
イソプロパノール	10.0
<u>部分 3</u>	
アクリル酸モノマー	14.3
ブチルアクリレートモノマー	76.6
メチルアクリレートモノマー	76.6
マクロモノマー (実施例 1 で調製したもの)	32.5
イソプロパノール	35.0
<u>部分 4</u>	
2, 2' -アゾビス (2, 4 -ジメチルペンタンニトリル)	2.5
イソプロパノール	50.0
<u>部分 5</u>	
2, 2' -アゾビス (2, 4 -ジメチルペンタンニトリル)	1.0
イソプロパノール	10.0
合計	599.5

部分 1 をその還流温度まで約20分間かけて加熱した。得られる反応混合物をその還流温度に保持しながら、部分 2 を添加し、同時に部分 3 および 4 を約 3 時間かけて徐々に添加した。この反応混合物をその還流温度にさらに約 2 時間保持した。部分 5 を添加し、その反応混合物をさらに 2 時間その還流温度に保持した後、室温まで冷却した。

こうして得られたグラフトポリマー溶液は固形分が約48重量%であり、そのグラフトコポリマーは以下の総近似組成、すなわちブチルアグリレート32%、メチルアクリレート32%、メタクリル酸12%、メチルメタクリレート18%およびアクリル酸 5 %を有し、かつ重量平均分子量が約15,000であり、数平均分子量が約4,000 であった。

中和グラフトコポリマー溶液を調製した。約39重量部の 2 -アミノ - 2 -メチ

(19)

ルー 1 - プロパノールを、室温で攪拌しながら約380 重量部の上記グラフトコポリマー溶液に約20分間かけて添加し、攪拌を約30分間続けた。

以下の成分を01アトリッター媒体ミルに充填することにより、水担持顔料分散体を調製した。

	重量部
中和グラフトコポリマー溶液（上記で調製したもの）	7. 98
脱イオン水	307. 02
透明酸化鉄顔料	35. 00
（ヒルトン・ディビス (Hilton Davis) 社製： （トランス-オキサイド・レッド30-1005）	
高密度セラミック1. 6 ～2. 5mm 粉碎媒体	850. 00
（ネッチュ社製：ER120A）	
合計	1200. 00

上記成分を500rpmで22時間粉碎した。安定かつ解凝集されたpH8. 5 の均一で透明な水担持顔料分散体が形成された。

### 実施例 3

以下の成分を、実施例 1 のものと同様に装備 1 リットル容フラスコに充填して、グラフトコポリマー溶液を形成した。

	重量部
<u>部分 1</u>	
マクロモノマー（実施例 1 で調製したもの）	92. 5
ブチルアクリレートモノマー	9. 6
メチルアクリレートモノマー	9. 6
イソプロパノール	190. 0
2 - アクリルアミド - 2 - メチル - 1 - プロパンスルホン酸	3. 2
脱イオン水	3. 0
<u>部分 2</u>	
2, 2' - アゾビス (2, 4 - ジメチルペンタンニトリル)	1. 2

(20)

イソプロパノール	10.0
----------	------

部分3

ブチルアクリレートモノマー	86.2
---------------	------

メチルアクリレートモノマー	86.2
---------------	------

部分4

2, 2' -アゾビス (2, 4-ジメチルペンタンニトリル)	3.0
---------------------------------	-----

イソプロパノール	30.0
----------	------

部分5

2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸	12.7
-----------------------------	------

脱イオン水	12.0
-------	------

部分6

2, 2' -アゾビス (2, 4-ジメチルペンタンニトリル)	1.0
---------------------------------	-----

イソプロパノール	10.0
----------	------

合計	560.2
----	-------

部分1をその還流温度まで約20分間かけて加熱した。得られる反応混合物をその還流温度に保持しながら、部分2を添加し、同時に、部分3、4および5を約3時間かけて徐々に添加した。この反応混合物をその還流温度にさらに約2時間保持した。部分6を添加し、その反応混合物をさらに2時間その還流温度に保持

した後、室温まで冷却した。

こうして得られたグラフトポリマー溶液は固形分が約53重量%であり、そのグラフトコポリマーは以下の総近似組成、すなわちブチルアクリレート32%、メチルアクリレート32%、メタクリル酸12%、メチルメタクリレート18%および2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸5%を有し、かつ重量平均分子量が約14,000であり、数平均分子量が約4,600であった。

中和グラフトコポリマー溶液を調製した。約40重量部の2-アミノ-2-メチル-1-プロパノールを、室温で攪拌しながら約485重量部の上記グラフトコポリマー溶液に約20分間かけて添加し、攪拌を約30分間続けた。

以下の成分を01アトリッター媒体ミルに充填することにより、水担持黒色顔料

(21)

分散体を調製した。

	<u>重量部</u>
中和グラフトコポリマー溶液（上記で調製したもの）	46. 66
脱イオン水	257. 84
カーボン・ブラック顔料 （コロンビアン (Columbian) 社製： ラーベン (Raven) 1170 粉末）	45. 50
高密度セラミック1. 6 ～2. 5mm 粉碎媒体 （ネッチュ社製：ER120A）	850. 00
合計	1200. 00

上記成分を500rpmで20時間粉碎した。安定かつ解凝集されたpH8. 2 の均一な水担持顔料分散体が形成された。

以下の成分を01アトリッター媒体ミルに充填することにより、水担持顔料分散体を調製した。

	<u>重量部</u>
中和グラフトコポリマー溶液（上記で調製したもの）	53. 16
脱イオン水	261. 84
青色顔料 （モーベイ社製：パロマー・ブルー顔料EB-8592）	35. 00
高密度セラミック1. 6 ～2. 5mm 粉碎媒体 （ネッチュ社製：ER120A）	850. 00
合計	1200. 00

上記成分を500rpmで24時間粉碎した。安定かつ解凝集されたpH8. 5 の均一な水担持顔料分散体が形成された。

以下の成分を01アトリッター媒体ミルに充填することにより、水担持青色顔料II分散体を調製した。

	<u>重量部</u>
中和グラフトコポリマー溶液（上記で調製したもの）	53. 16

(22)

脱イオン水	261.84
青色顔料	35.00
(クックソン (Cookson) 社製：BT-788-D青色顔料)	
高密度セラミック1.6 ～2.5mm 粉碎媒体	850.00
(ネッチュ社製：ER120A)	
合計	1200.00

上記成分を500pm で24時間粉碎した。安定かつ解膠されたpH8.4 の均一な水担持顔料分散体が形成された。

#### 実施例 4

以下の成分を、実施例 1 のものと同様に装備した 1 リットル容フラスコに充填して、グラフトコポリマー溶液を形成した。

#### 重量部

##### 部分 1

マクロモノマー (実施例 1 で調製したもの)	84.8
エチルアクリレートモノマー	12.9
イソプロパノール	170.0

##### 部分 2

2,2'-アゾビス (2-メチルブタンニトリル)	3.0
イソプロパノール	30.0

##### 部分 3

エチルアクリレートモノマー	202.5
---------------	-------

##### 部分 4

2,2'-アゾビス (2,4-ジメチルペンタンニトリル)	1.0
イソプロパノール	90.0

合計 594.2

部分 1 をその還流温度まで約20分間かけて加熱した。得られる反応混合物をその還流温度に保持しながら、部分 2 を添加し、同時に、部分 3 および 4 を約 3 時間かけて徐々に添加した。この反応混合物をその還流温度にさらに約 2 時間保持

(23)

した後、室温まで冷却した。

こうして得られたグラフトポリマー溶液は固形分が約51重量%であり、そのグラフトコポリマーは以下の総近似組成、すなわちエチルアクリレート72%、メタクリル酸11%およびメチルメタクリレート17%を有し、かつ重量平均分子量が約12,000であり、数平均分子量が約4,900であった。

中和グラフトコポリマー溶液を調製した。100.0重量部のイソプロパノールに溶解した約18.4重量部の2-アミノ-2-メチル-1-プロパノールを、室温で

攪拌しながら約300重量部の上記グラフトコポリマー溶液に約20分間かけて添加し、攪拌を約30分間続けた。

以下の成分を01アトリッター媒体ミルに充填することにより、水担持マゼンタ顔料分散体を調製した。

	重量部
中和グラフトコポリマー溶液（上記で調製したもの）	47.81
脱イオン水	302.19
キナクリドン・マゼンタ顔料 （ヘキスト・セラニーズ社製：ホスタパーム・ ピンクEトランス01 13-7014）	17.50
高密度セラミック1.6 ～2.5mm 粉碎媒体 （ネッチュ社製：ER120A）	850.00
合計	1217.50

上記成分を500rpmで20時間粉碎した。安定かつ解凝集されたpHH8.5の均一で透明な水担持顔料分散体が形成された。

#### 実施例5

以下の成分を、実施例1のものと同様に装備した1リットル容フラスコに充填して、グラフトコポリマー溶液を形成した。

	重量部
部分1 マクロモノマー（実施例1で調製したもの）	85.0

(24)

エチルアクリレートモノマー	84.0
アクリル酸モノマー	6.0
脱イオン水	40.0
イソプロパノール	90.0

部分2

T-ブチルペルオキシピバレート	2.0
(ミネラルスピリットに溶解させたもの；固形分75%)	
イソプロパノール	20.0

部分3

アクリル酸モノマー	24.0
エチルアクリレートモノマー	366.0
イソプロパノール	60.0

部分4

T-ブチルペルオキシピバレート	4.0
(ミネラルスピリットに溶解させたもの；固形分75%)	
イソプロパノール	180.0

合計	961.0
----	-------

部分1をその還流温度まで約20分間かけて加熱した。得られた反応混合物をその還流温度に保持しながら、部分2を添加し、同時に、部分3および4を約3時間かけて徐々に添加した。この反応混合物をその還流温度にさらに約2時間保持した後、室温まで冷却した。

得られたグラフトポリマー溶液は固形分が約56重量%であり、そのグラフトコポリマーは以下の総近似組成、すなわちエチルアクリレート80%、メタクリル酸6%、メチルメタクリレート9%およびアクリル酸5%を有し、かつ重量平均分子量が約24,000であり、数平均分子量が約5,300であった。

中和グラフトコポリマー溶液を調製した。100.0重量部のイソプロパノールに溶解した約15.2重量部の2-アミノ-2-メチル-1-プロパノールを、室温で攪拌しながら約200重量部の上記グラフトコポリマー溶液に約20分間かけて添加



(25)

し、攪拌を約30分間続けた。

以下の成分を01アトリッター媒体ミルに充填することにより、水担持透明酸化鉄顔料分散体を調製した。

	重量部
中和グラフトコポリマー溶液（上記で調製したもの）	63. 60
脱イオン水	240. 90
透明酸化鉄顔料 (Sicotrans Red) （BASF社製：シコトランス・レッド L 2817）	45. 50
高密度セラミック1. 6 ～2. 5mm 粉碎媒体 （ネッチュ社製：ER120A）	850. 00
合計	1200. 00

上記成分を500rpmで20時間粉碎した。安定かつ解凝集されたpH8. 2 の均一で透明な水担持顔料分散体が形成された。

#### 実施例 6

以下の成分を、実施例 1 のものと同様に装備した 5 リットル容フラスコに充填して、グラフトコポリマー溶液を形成した。

	重量部
<u>部分 1</u>	
マクロモノマー（実施例 1 で調製したもの）	255. 0
エチルアクリレートモノマー	126. 0
メチルアクリレートモノマー	126. 0
アクリル酸モノマー	18. 0
イソプロパノール	1450. 0
<u>部分 2</u>	
2, 2' -アゾビス (2, 4-ジメチルペンタンニトリル)	4. 5
イソプロパノール	60. 0

#### 部分 3

(26)

アクリル酸モノマー	72.0
ブチルアクリレートモノマー	549.0
メチルアクリレートモノマー	549.0

部分4

2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルペンタンニトリル)	15.0
イソプロパノール	150.0

部分5

2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルペンタンニトリル)	1.0
イソプロパノール	10.0

合計      3385.5

部分1をその還流温度まで約20分間かけて加熱した。得られた反応混合物をその還流温度に保持しながら、部分2を添加し、同時に、部分3および4を約3時間かけて徐々に添加した。この反応混合物をその還流温度にさらに約2時間保持し、部分5を5分間かけて添加し、還流を約15分間続けた後、得られたポリマー溶液を室温まで冷却した。

こうして得られたグラフトポリマー溶液は、固形分が約50重量%であり、そのグラフトコポリマーは以下の総近似組成、すなわちブチルアクリレート40%、メチルアクリレート40%、メタクリル酸6%、メチルメタクリレート9%およびアクリル酸5%を有し、かつ重量平均分子量が約10,000であり、数平均分子量が約3,200であった。

中和グラフトコポリマー溶液を調製した。約130.0重量部の2-アミノ-2-メチル-1-プロパノールを、室温で攪拌しながら約2000重量部の上記グラフトコポリマー溶液に約20分間かけて添加し、攪拌を約30分間続けた。

以下の成分を1-Sアトリッター媒体ミルに充填することにより、水担持白色顔料分散体を調製した。

	<u>重量部</u>
中和グラフトコポリマー溶液（上記で調製したもの）	712.80
脱イオン水	1813.20

(27)

二酸化チタン顔料	3462.00
2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール	6.00
高密度セラミック1.6～2.5mm 粉碎媒体 (ネッシェ社製：ER120A)	5600.00
合計	11594.00

上記成分を500rpmで3時間粉碎した。安定かつ緩やかに解凝集されたpH8.6の均一で不透明な水担持顔料分散体が形成された。

#### 実施例7

実施例6の白色顔料分散体を用いて白色塗料を調製し、実施例2の黒色顔料分散体で色味付けをした。以下の成分を共に混合して、この白色塗料を形成した。

#### 重量部

ラテックス1 (低い酸官能価を有するコア・ シェルミクロゲルアクリル酸ラテックス)	330.00
ラテックス2 (高い酸官能価を有するコア・ シェルミクロゲルアクリル酸ラテックス)	330.00
脱イオン水	70.00
エチレングリコールモノブチルエーテル	100.00
架橋剤 (単量体ヘキサメトキシメチルメラミンホルムアルデヒド)	54.00
脱イオン水	140.00
白色顔料分散体 (実施例6で調製したもの)	280.00
UV遮断剤 (水およびエチレングリコールモノブチルエーテルに溶解した チヌビン(Tinuvin) 1139、および陰イオン性界面活性剤)	6.00
アクリゾル (Acrysol) ASE-60 増粘剤 (3.35重量%の架橋化アクリル酸エマルジョンポリマーの	164.09

(28)

## 水系分散体)

脱イオン水	97.50
アクリゾルASE-60増粘剤	188.49
2-メチル-2-アミノ-1-プロパノール	3.50
合計	1763.48

こうして得られたベースコートはpHが7.4であり、#3スピンドルを用いて測定した5rpmにおけるブルックフィールド粘度が2100cpsであり、9.46%の顔料（二酸化チタン）を含有していた。

以下に示す量の実施例2の黒色水担持分散体をこの白色ベースコートに添加し、着色力について評価した。

	重量部
白色ベースコート（上記で調製したもの）	99.27
黒色顔料分散体（実施例2で調製したもの）	0.73
合計	100.0

こうして得られた組成物は黒／白の着色力が1/100、Lフラット (L Flat) が60.71であり、これは塗料の形成に用いられる通常の市販黒色顔料分散体と同等レベルであるか、あるいはそれよりも優れている。

(29)

【手続補正書】特許法第184条の8

【提出日】1994年9月15日

【補正内容】

## 請求の範囲

1. 分散顔料、水系担体およびグラフトコポリマー分散剤を含む顔料分散体において、グラフトコポリマー分散剤が約90～50重量%のポリマー主鎖およびこの主鎖に結合したマクロモノマー側鎖を備え、かつ約5,000～100,000の重量平均分子量を有し、

(1) 前記ポリマー主鎖が前記側鎖と比較して疎水性であり、かつ本質的に、重合されたエチレン性不飽和疎水性モノマーと、前記グラフトコポリマーの重量に対して20重量%以下の重合されたエチレン性不飽和酸含有モノマーとからなり、

(2) 前記側鎖が、単一の末端点において前記主鎖に結合している親水性マクロモノマーであり、かつ本質的に、コバルト連鎖移動剤の存在下での重合により得られる重合されたエチレン性不飽和モノマーからなり、該マクロモノマーの重量に対して20～50重量%の重合されたエチレン性不飽和酸含有モノマーを含有し、かつ約1,000～30,000の重量平均分子量を有し、

前記グラフトコポリマーの酸基が無機塩基またはアミンで中和されていることを特徴とする顔料分散体。

2. 前記マクロモノマーが、 $\text{Co}^{+2}$ を含有する触媒連鎖移動剤の存在下で前記モノマーを重合することにより形成されることを特徴とする請求項1に記載の顔料分散体。

3. 前記マクロモノマーが、本質的に、そのアルキル基中に1～8個の炭素原子を有する重合されたアルキルメタクリレートモノマーまたはその混合物、および該マクロモノマーの重量に対して20～50重量%の重合されたエチレン性不飽和カルボン酸からなり、かつ重量平均分子量が約2,000～5,000であることを特徴とする請求項2に記載の顔料分散体。

4. 前記マクロモノマーが50～80重量%の重合されたメチルメタクリレートおよ

び20～50重量%の重合されたメタクリル酸からなることを特徴とする請求項2に

(30)

記載の顔料分散体。

5. 前記マクロモノマーが、本質的に、そのアルキル基中に1～8個の炭素原子を有する重合されたアルキルメタクリレートおよび重合されたエチレン性不飽和スルホン酸からなり、かつ、重量平均分子量が約2,000～5,000であることを特徴とする請求項2に記載の顔料分散体。

6. 前記グラフトコポリマーの主鎖が、本質的に、そのアルキル基が1～8個の炭素原子を有するアルキルメタクリレート、アルキルアクリレートまたはそれらの混合物の重合されたモノマー、および前記グラフトコポリマーの重量に対して1～10重量%の重合されたエチレン性不飽和カルボン酸またはエチレン性不飽和スルホン酸からなることを特徴とする請求項2に記載の顔料分散体。

7. 前記グラフトコポリマーの主鎖が、本質的に、そのアルキル基が1～8個の炭素原子を有するアルキルメタクリレート、アルキルアクリレートまたはそれらの混合物の重合されたモノマー、および該グラフトコポリマーの重量に対して1～10重量%の重合されたメタクリル酸またはアクリル酸からなることを特徴とする請求項2に記載の顔料分散体。

8. 前記マクロモノマーが50～80重量%の重合されたメチルメタクリレートおよび20～50重量%の重合されたメタクリル酸からなり、かつ重量平均分子量が約2,000～5,000であり、前記グラフトコポリマーの主鎖が重合されたメチルアクリレートおよびブチルアクリレートからなり、前記グラフトコポリマーがアミノメチルプロパノールで中和されていることを特徴とする請求項2に記載の顔料分散体。

9. 前記マクロモノマーが50～80重量%の重合されたメチルメタクリレートおよび20～50重量%の重合されたメタクリル酸からなり、かつ重量平均分子量が約

2,000～5,000であり、前記グラフトコポリマーの主鎖が重合されたメチルアクリレート、ブチルアクリレートおよびアクリルアミドメチルプロパンスルホン酸からなり、前記グラフトコポリマーがアミノメチルプロパノールで中和されていることを特徴とする請求項2に記載の顔料分散体。

10. 約90～50重量%のポリマー主鎖および相応じて約10～50重量%のこの主鎖に

(31)

結合したマクロモノマー側鎖を備え、かつ重量平均分子量が約5,000～100,000であるグラフトコポリマーにおいて、

(1) 前記ポリマー主鎖が前記側鎖と比較して疎水性であり、かつ本質的に、重合されたエチレン性不飽和疎水性モノマー、および前記グラフトコポリマーの重量に対して20重量%以下の重合されたエチレン性不飽和酸含有モノマーからなり、

(2) 前記側鎖が、単一の末端点において前記主鎖に結合した親水性マクロモノマーであり、かつ本質的に、重合されたエチレン性不飽和モノマーと、前記マクロモノマーの重量に対して20～50重量%の重合されたエチレン性不飽和酸とからなり、かつ $\text{Co}^{+2}$ を含有する触媒連鎖移動剤を用いて重合されたものであり、前記マクロモノマーが約1,000～30,000の重量平均分子量を有する

ことを特徴とするグラフトコポリマー。

11. 前記マクロモノマーが、本質的に、そのアルキル基中に1～8個の炭素原子を有する重合されたアルキルメタクリレートモノマーまたはその混合物、および該マクロモノマーの重量に対して20～50重量%の重合されたエチレン性不飽和カルボン酸からなり、かつ重量平均分子量が約2,000～5,000であることを特徴とする請求項10に記載のグラフトコポリマー。

12. 前記マクロモノマーが50～80重量%の重合されたメチルメタクリレートおよび20～50重量%の重合されたメタクリル酸からなることを特徴とする請求項10に記載のグラフトコポリマー。

13. 前記マクロモノマーが、本質的に、そのアルキル基中に1～8個の炭素原子を有する重合されたアルキルメタクリレートおよび重合されたエチレン性不飽和スルホン酸からなり、かつ重量平均分子量が約2,000～5,000であることを特徴とする請求項10に記載のグラフトコポリマー。

14. 前記グラフトコポリマーの主鎖が、本質的に、そのアルキル基が1～8個の炭素原子を有するアルキルメタクリレート、アルキルアクリレートまたはそれらの混合物の重合されたモノマー、および前記グラフトコポリマーの重量に対して1～10重量%のメタクリル酸またはアクリル酸からなることを特徴とする請求項

(32)

10に記載のグラフトコポリマー。

15. 前記グラフトコポリマーの主鎖が、本質的に、そのアルキル基が1～8個の炭素原子を有するアルキルメタクリレート、アルキルアクリレートまたはそれらの混合物の重合されたモノマー、および前記グラフトコポリマーの重量に対して1～10重量%のエチレン性不飽和スルホン酸からなることを特徴とする請求項10に記載のグラフトコポリマー。

16. 前記マクロモノマーが50～80重量%の重合されたメチルメタクリレートおよび20～50重量%の重合されたメタクリル酸からなり、かつ重量平均分子量が約2,000～5,000であり、前記グラフトコポリマーの主鎖が重合されたメチルアクリレートおよびブチルアクリレートからなることを特徴とする請求項10に記載のグラフトコポリマー。

17. 前記マクロモノマーが50～80重量%の重合されたメチルメタクリレートおよび20～50重量%の重合されたメタクリル酸からなり、かつ重量平均分子量が約2,000～5,000であり、前記グラフトコポリマーの主鎖が重合されたメチルアクリレート、ブチルアクリレートおよびアクリルアミドメチルプロパンスルホン酸からなることを特徴とする請求項10に記載のグラフトコポリマー。

18. 顔料と、水系担体と、本質的に、重量平均分子量が約5,000～100,000であるグラフトコポリマーからなり、約90～50重量%の結合したマクロモノマー側鎖を有するポリマー主鎖からなるポリマー分散剤とを含み、前記主鎖が前記親水性側鎖に比較して疎水性であるような顔料分散体を形成する方法において、

(a) 有機溶媒中で、 $\text{Ca}^{+2}$ を含有する触媒連鎖移動剤を用いて、エチレン性不飽和モノマーと、得られるマクロモノマーの重量に対して20～50重量%のエチレン性不飽和酸モノマーとを重合してマクロモノマーを調製して、酸基および末端エチレン性不飽和基を含有するマクロモノマーを形成し；

(b) 有機溶媒中で、工程(a)において調製したマクロモノマーの存在下、エチレン性不飽和疎水性モノマーと、得られるグラフトコポリマーの重量に対して20%以下のエチレン性不飽和酸モノマーとを重合し、それによって前記マクロモノマーの末端基が主鎖中に重合されて前記グラフトコポリマーを形成し、このコポリ



(33)

マーの酸基を無機塩基またはアミンで中和し、かつ

(c) 工程 (b) で調製されたグラフトコポリマー溶液を水系媒体および顔料と混合し、顔料を分散させて、顔料分散体を形成することを特徴とする顔料分散体の形成方法。

(34)

【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 5 C08F299/00 C09D17/00		Intern. Application No PCT/US 93/02701
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 5 C08F C09D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP,A,0 498 914 (E. I. DU PONT DE NEMOURS) 19 August 1992 see the whole document ---	11-19
A	EP,A,0 251 553 (E. I. DU PONT DE NEMOURS) 7 January 1988 ---	11-19
A	EP,A,0 357 036 (MITSUBISHI RAYON) 7 March 1990 ---	11-19
A	EP,A,0 248 574 (SOKEN KAGAKU) 9 December 1987 see example 1 ---	11-19
A	EP,A,0 058 865 (BAYER) 1 September 1982 -----	1
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "A" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 9 December 1993		Date of mailing of the international search report 22. 12. 93
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tlx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer Andriollo, G

(35)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internat'l Application No

PCT/US 93/02701

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0498914	19-08-92	US-A- 5010140	23-04-91
		AU-B- 627419	20-08-92
		AU-A- 7112791	20-08-92
EP-A-0251553	07-01-88	US-A- 4746714	24-05-88
		AU-B- 597534	31-05-90
		AU-A- 7442087	24-12-87
		CA-A- 1276332	13-11-90
		DE-A- 3772652	10-10-91
		JP-A- 62297306	24-12-87
EP-A-0357036	07-03-90	JP-A- 2067303	07-03-90
		JP-A- 2069503	08-03-90
		US-A- 5053461	01-10-91
		US-A- 5116910	26-05-92
EP-A-0248574	09-12-87	JP-A- 62277408	02-12-87
		DE-A- 3777692	30-04-92
		US-A- 4952638	28-08-90
		US-A- 5231141	27-07-93
EP-A-0058865	01-09-82	DE-A- 3106357	09-09-82

(36)

---

フロントページの続き

(72) 発明者 フライド, マイケル  
 アメリカ合衆国 08057 ニュージャージー  
 ー州 ムーアースタウン イースト メイ  
 ブル アヴェニュー 50

(72) 発明者 リンチ, ローリー, イー.  
 アメリカ合衆国 19050 ペンシルヴァニア  
 ア州 ランスドーン ガレット ロード  
 1908 エー

【公報種別】特許法第17条第1項及び特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成12年8月15日(2000. 8. 15)

【公表番号】特表平10-502097

【公表日】平成10年2月24日(1998. 2. 24)

【年通号数】

【出願番号】特願平6-520978

【国際特許分類第7版】

C09D 17/00

【F I】

C09D 17/00

#### 手 続 補 正 書

平成12年 3月22日

特許庁長官 殿

#### 1. 事件の表示

特願平6-520978号

#### 2. 発明の名称

水系グラフトコポリマー顔料分散剤

#### 3. 補正をする者

イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー

#### 4. 代理人

東京都港区赤坂2丁目6番20号

電話 (03)5539-1201 (代表)

(7748) 弁理士 谷 雄 一

#### 5. 補正命令の日付

自 発

#### 6. 補正対象書類名

明 細 書

#### 7. 補正対象項目名

請求の範囲、明細書

#### 8. 補正の内容

(1) 請求の範囲を別紙のように補正する。

(2) 明細書第5頁第24行の「Co<sup>++</sup>」を「Co<sup>3+</sup>」に補正する。

以 上

(2)

3

別紙

## 請求の範囲

1. 分散顔料、水系組体およびグラフトコポリマー分散剤を含む顔料分散体において、グラフトコポリマー分散剤が約 90～50 重量%のポリマー主鎖およびこの主鎖に結合したマクロモノマー側鎖を備え、かつ約 5,000 ～100,000 の重量平均分子量を有し、

(1) 前記ポリマー主鎖が前記側鎖と比較して疎水性であり、かつ本質的に、重合されたエチレン性不飽和疎水性モノマーと、前記グラフトコポリマーの重量に対して 10 重量%以下の重合されたエチレン性不飽和酸含有モノマーとからなり、

(2) 前記側鎖が、単一の末端点において前記主鎖に結合している親水性マクロモノマーであり、かつ本質的に、コバルト遷移移動剤の存在下での重合により得られる重合されたエチレン性不飽和モノマーからなり、該マクロモノマーの重量に対して 20～50 重量%の重合されたエチレン性不飽和酸含有モノマーを含有し、かつ約 1,000 ～30,000 の重量平均分子量を有し、

前記グラフトコポリマーの酸基が無機塩基またはアミンで中和されていることを特徴とする顔料分散体。

2. 前記マクロモノマーが、 $\text{Co}^{+2}$  を含有する触媒遷移移動剤の存在下で前記モノマーを重合することにより形成されることを特徴とする請求項 1 に記載の顔料分散体。

3. 前記マクロモノマーが、本質的に、そのアルキル基中に 1～8 個の炭素原子を有する重合されたアルキルメタクリレートモノマーまたはその混合物、および該マクロモノマーの重量に対して 20～50 重量%の重合されたエチレン性不飽和カルボン酸からなり、かつ重量平均分子量が約 2,000 ～5,000 であることを特徴とする請求項 2 に記載の顔料分散体。

よび 20～50 重量%の重合されたメタクリル酸からなり、かつ重量平均分子量が約 2,000 ～5,000 であり、前記グラフトコポリマーの主鎖が重合されたメチルアクリレート、ブチルアクリレートおよびアクリルアミドメチルプロパンスルホン酸からなり、前記グラフトコポリマーがアミノメチルプロパノールで中和されていることを特徴とする請求項 2 に記載の顔料分散体。

10. 約 90～50 重量%のポリマー主鎖および相応じて約 10～50 重量%のこの主鎖に結合したマクロモノマー側鎖を備え、かつ重量平均分子量が約 5,000 ～100,000 であるグラフトコポリマーにおいて、

(1) 前記ポリマー主鎖が前記側鎖と比較して疎水性であり、かつ本質的に、重合されたエチレン性不飽和疎水性モノマー、および前記グラフトコポリマーの重量に対して 10 重量%以下の重合されたエチレン性不飽和酸含有モノマーからなり、

(2) 前記側鎖が、単一の末端点において前記主鎖に結合した親水性マクロモノマーであり、かつ本質的に、重合されたエチレン性不飽和モノマーと、前記マクロモノマーの重量に対して 20～50 重量%の重合されたエチレン性不飽和酸とからなり、かつ  $\text{Co}^{+2}$  を含有する触媒遷移移動剤を用いて重合されたものであり、前記マクロモノマーが約 1,000 ～30,000 の重量平均分子量を有することを特徴とするグラフトコポリマー。

11. 前記マクロモノマーが、本質的に、そのアルキル基中に 1～8 個の炭素原子を有する重合されたアルキルメタクリレートモノマーまたはその混合物、および該マクロモノマーの重量に対して 20～50 重量%の重合されたエチレン性不飽和カルボン酸からなり、かつ重量平均分子量が約 2,000 ～5,000 であることを特徴とする請求項 10 に記載のグラフトコポリマー。

12. 前記マクロモノマーが 50～80 重量%の重合されたメチルメタクリレートおよび 20～50 重量%の重合されたメタクリル酸からなることを特徴とする請求項 10 に記載のグラフトコポリマー。

4

4. 前記マクロモノマーが 50～80 重量%の重合されたメチルメタクリレートおよび 20～50 重量%の重合されたメタクリル酸からなることを特徴とする請求項 2 に記載の顔料分散体。

5. 前記マクロモノマーが、本質的に、そのアルキル基中に 1～8 個の炭素原子を有する重合されたアルキルメタクリレートおよび重合されたエチレン性不飽和スルホン酸からなり、かつ、重量平均分子量が約 2,000 ～5,000 であることを特徴とする請求項 2 に記載の顔料分散体。

6. 前記グラフトコポリマーの主鎖が、本質的に、そのアルキル基が 1～8 個の炭素原子を有するアルキルメタクリレート、アルキルアクリレートまたはそれらの混合物の重合されたモノマー、および前記グラフトコポリマーの重量に対して 1～10 重量%の重合されたエチレン性不飽和カルボン酸またはエチレン性不飽和スルホン酸からなることを特徴とする請求項 2 に記載の顔料分散体。

7. 前記グラフトコポリマーの主鎖が、本質的に、そのアルキル基が 1～8 個の炭素原子を有するアルキルメタクリレート、アルキルアクリレートまたはそれらの混合物の重合されたモノマー、および前記グラフトコポリマーの重量に対して 1～10 重量%の重合されたメタクリル酸またはアクリル酸からなることを特徴とする請求項 2 に記載の顔料分散体。

8. 前記マクロモノマーが 50～80 重量%の重合されたメチルメタクリレートおよび 20～50 重量%の重合されたメタクリル酸からなり、かつ重量平均分子量が約 2,000 ～5,000 であり、前記グラフトコポリマーの主鎖が重合されたメチルアクリレートおよびブチルアクリレートからなり、前記グラフトコポリマーがアミノメチルプロパノールで中和されていることを特徴とする請求項 2 に記載の顔料分散体。

9. 前記マクロモノマーが 50～80 重量%の重合されたメチルメタクリレートお

13. 前記マクロモノマーが、本質的に、そのアルキル基中に 1～8 個の炭素原子を有する重合されたアルキルメタクリレートおよび重合されたエチレン性不飽和スルホン酸からなり、かつ重量平均分子量が約 2,000 ～5,000 であることを特徴とする請求項 10 に記載のグラフトコポリマー。

14. 前記グラフトコポリマーの主鎖が、本質的に、そのアルキル基が 1～8 個の炭素原子を有するアルキルメタクリレート、アルキルアクリレートまたはそれらの混合物の重合されたモノマー、および前記グラフトコポリマーの重量に対して 1～10 重量%のメタクリル酸またはアクリル酸からなることを特徴とする請求項 10 に記載のグラフトコポリマー。

15. 前記グラフトコポリマーの主鎖が、本質的に、そのアルキル基が 1～8 個の炭素原子を有するアルキルメタクリレート、アルキルアクリレートまたはそれらの混合物の重合されたモノマー、および前記グラフトコポリマーの重量に対して 1～10 重量%のエチレン性不飽和スルホン酸からなることを特徴とする請求項 10 に記載のグラフトコポリマー。

16. 前記マクロモノマーが 50～80 重量%の重合されたメチルメタクリレートおよび 20～50 重量%の重合されたメタクリル酸からなり、かつ重量平均分子量が約 2,000 ～5,000 であり、前記グラフトコポリマーの主鎖が重合されたメチルアクリレートおよびブチルアクリレートからなることを特徴とする請求項 10 に記載のグラフトコポリマー。

17. 前記マクロモノマーが 50～80 重量%の重合されたメチルメタクリレートおよび 20～50 重量%の重合されたメタクリル酸からなり、かつ重量平均分子量が約 2,000 ～5,000 であり、前記グラフトコポリマーの主鎖が重合されたメチルアクリレート、ブチルアクリレートおよびアクリルアミドメチルプロパンスルホン酸からなることを特徴とする請求項 10 に記載のグラフトコポリマー。

(3)

5

6

18. 顔料と、水系担体と、本質的に、重量平均分子量が約 5,000 ~ 100,000 であるグラフトコポリマーからなり、結合したマクロモノマー側鎖を有する約 90 ~ 99 重量%のポリマーと結からなるポリマー分散剤とを含有、前記主鎖が疎水性の前記担体に比較して疎水性であるような顔料分散体を形成する方法において、

(a) 有機溶媒中で、 $C_{60}$  を含有する触媒遷移移動剤を用いて、エチレン性不飽和モノマーと、得られるマクロモノマーの重量に対して 20 ~ 60 重量%のエチレン性不飽和酸モノマーとを重合してマクロモノマーを調製して、溶基および未反応エチレン性不飽和基を含有するマクロモノマーを形成し；

(b) 有機溶媒中で、工程 (a) において調製したマクロモノマーの存在下、エチレン性不飽和疎水性モノマーと、得られるグラフトコポリマーの重量に対して 20% 以下のエチレン性不飽和酸モノマーとを重合し、それによって前記マクロモノマーの末端基が主鎖中に重合されて前記グラフトコポリマーを形成し、このコポリマーの酸基を炭酸塩基またはアミンで中和し、かつ

(c) 工程 (b) で調製されたグラフトコポリマー溶液を水系媒体および顔料と混合し、顔料を分散させて、顔料分散体を形成する

ことを特徴とする顔料分散体の形成方法。

(以下余白)